

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 739 324

(21) N° d'enregistrement national : 95 11403

(51) Int Cl<sup>6</sup> : B 44 F 1/02, B 41 M 3/00, G 06 K 7/12, G 11 B  
7/24//G 09 F 3/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28.09.95.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 04.04.97 Bulletin 97/14.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentes :

(71) Demandeur(s) : LPRL LABORATOIRE DE  
PHYSIQUE DU RAYONNEMENT ET DE LA LUMIERE  
SOCIETE CIVILE — FR.

(72) Inventeur(s) : SCHIFFMANN MARC et GRAVISSE  
PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : BREESE MAJEROWICZ.

### 54) PROCEDE ET PRODUITS DE MARQUAGE DE SECURITE DE FLACONNAGES ET DE CONDITIONNEMENTS.

(57) Procédé de marquage de sécurité pour permettre l'au-  
thentication d'un produit, notamment d'un conditionne-  
ment, d'un flacon ou d'un bouchon consistant à déposer  
sur une partie au moins de la surface du produit un mar-  
queur dont le spectre de réémission présente au moins un  
pic de forte émission relative et au moins une bande étroite  
de très faible réémission sélective.



**PROCÉDÉ ET PRODUITS DE MARQUAGE DE SÉCURITÉ  
DE FLACONNAGES ET DE CONDITIONNEMENTS.**

5 L'objet de la présente invention est le marquage de flaconnages et de conditionnements en vue de réduire certaines fraudes en matière de contrefaçon et de non respect de circuits de distribution sélectifs. Le problème se pose en particulier en matière de produits de luxe tels que des parfums, des spiritueux et des vins.

10 On a proposé dans l'art antérieur différentes solutions pour tenter de réduire les fraudes. Le brevet français FR2662834 décrit par exemple un appareillage pour le contrôle de circuits commerciaux concernant les objets, par exemple des flacons de parfum, qui sont placés dans des 15 emballages individuels ou collectifs qui sont eux-mêmes groupés en colis. Cet appareillage comprend:

- une installation de marquage d'identification de chaque objet avant emballage, par exemple avec un laser gravant une inscription codée sur le fond du flacon avant le 20 remplissage et le bouchage de celui-ci;

- une installation de marquage de l'emballage en fonction du marquage d'identification, qui peut être lu, avant l'emballage, par une caméra vidéo,

25 - une installation de marquage du colis en fonction du marquage des emballages,

- un poste de contrôle équipé pour permettre la comparaison des marques d'un colis avec au moins les marques des emballages contenus dans ledit colis.

30 Ce mode de marquage ne donne pas satisfaction car il est aisément détectable et reproductible.

On a également proposé dans le brevet français FR2635486 un procédé de réalisation d'un marquage invisible sur un emballage ou similaire. Ce procédé de marquage a pour but la réalisation d'étiquettes ou manchons décoratifs. Conformément à 35 ce procédé, sur le dos d'une étiquette ou manchon en film

transparent portant déjà l'impression classique d'un décor ou de mentions d'identification ou autres, on réalise l'impression d'un autre décor ou d'une inscription ou graphisme destiné à ne pas être visible dans des conditions normales, et ce en réalisant cette seconde impression au moyen d'une résine synthétique solubilisée dans un solvant et comprenant un produit azurant optique, de sorte que l'impression ainsi réalisée ne peut être rendue visible qu'en soumettant l'emballage, portant cette étiquette ou manchon, à des rayonnements U. V.

L'objet de la présente invention est un produit et un procédé de marquage, notamment de marquage de capsules de flacons, permettant d'identifier les produits originaux des copies sans perturber les couleurs associées aux marques et produits à protéger.

Les produits de marquage selon l'invention présentent les caractéristiques principales suivants:

- ils ne perturbent pas ou peu les couleurs des surfaces sur lesquelles les marqueurs sont appliqués.
- la mise en évidence de la présence de marqueurs se fait par une excitation particulière UV ou IR visible monochromatique ou laser,
- ils peuvent être analysés par des moyens électroniques de manière discriminante,
- ils peuvent faire l'objet de contrôles systématiques en sortie de chaînes de fabrication,
- ils peuvent être intégrés dans les vernis (bases) utilisés en sérigraphie ou en pulvérisation sous pression.

L'invention concerne en premier lieu un procédé de marquage de sécurité pour permettre l'authentification d'un produit, notamment d'un conditionnement, d'un flacon ou d'un bouchon consistant à déposer sur une partie au moins de la surface du produit un marqueur dont le spectre de réémission présente au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

Avantageusement, le spectre de réémission du marqueur présente au moins un premier pic d'émission relative maximale, un deuxième pic de forte émission relative et une bande étroite de très faible réémission sélective.

5 Selon une variante préférée, le marqueur est constitué par un mélange d'au moins deux substances luminescentes, l'une des substances présentant au moins une bande de réémission correspondant à la bande d'absorption de l'autre substance, le spectre de réémission du mélange de 10 substances présentant au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

L'invention concerne également un procédé d'authentification d'un produit marqué consistant en ce que 15 l'on procède à la mesure de l'intensité lumineuse du produit marqué à l'aide d'une pluralité de capteurs munie chacun d'un filtre passe-bande dont la bande passante correspond à l'un des pics ou des bandes de faible réémission du marqueur, chacun des capteurs délivrant un signal ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ) fonction de 20 l'intensité de réémission dans la bande de référence correspondante, en ce que l'on procède à une comparaison entre lesdits signaux ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ) et une table d'authentification du produit.

De préférence, on procède à la mesure simultanée de 25 l'intensité lumineuse dans au moins trois bandes spectrales à l'aide de trois capteurs comportant chacun un filtre passe-bande correspondant à l'une des trois bandes spectrales et délivrant un signal ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ) fonction de l'intensité lumineuse mesurée dans la bande correspondante, en ce que l'on 30 vérifie que l'un des signaux  $S_1$  correspondent à une valeur supérieure à une valeur-seuil  $S_{max}$ , que l'un des signaux  $S_2$  correspondent à une valeur inférieure à une valeur-seuil  $S_{min}$ , et en ce que l'un des signaux  $S_3$  soit compris entre  $(K+\varepsilon).S_1$  et  $(K-\varepsilon).S_1$ ,  $k$  étant une constante égale à la valeur relative des

intensités dans la bande correspondant à deux pics de réémission du marqueur et d'un paramètre de tolérance.

L'invention concerne encore un dispositif pour l'authentification d'un produit marqué comportant des moyens 5 pour exciter la luminescence des marqueurs, au moins trois capteurs associés chacun à un filtre passe-bande et délivrant chacun une fonction de l'intensité lumineuses réémise dans la bande spectrale correspondante et un calculateur propre à procéder à la comparaison desdits signaux avec des valeurs de 10 référence enregistrées dans une mémoire et à délivrer un signal d'authentification fonction de la conformité des signaux délivrés par les capteurs avec la table des valeurs de référence.

L'invention concerne encore un marqueur pour 15 l'authentification d'un produit constitué par une substance luminescente dont le spectre de réémission présente au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

Avantageusement, le marqueur est constitué par un 20 mélange d'au moins deux substances luminescentes, l'une des substances présentant au moins une bande de réémission correspondant à la bande d'absorption de l'autre substance, le spectre de réémission du mélange de substances présentant au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande 25 étroite de très faible réémission sélective.

De préférence, le marqueur est choisi parmi l'un des mélanges suivants :

- Flu clair B6 (Rhodamine B: 0,003 g, Fluorosceïne: 0,6 g, Alcool Isopropyl: 10,5 ml, Ethyl 30 Glycol: 10,0 ml, Eau distillée: 100,0 ml),

- Flu rouge B6 (Sulforodamine B: 0,06 g, Rhodamine B: 0,13 g, Alcool Isopropyl: 8,0 ml, Ethyl Glycol: 10,0 ml, Eau distillée: 100,0 ml)

- Antuv 1 (Nitrate d'Uranium: 2,50 g, Alcool Isopropyl: 10,00 ml, Ethyl Glycol: 10,00 ml, Eau distillée: 200,00 ml)

5 - Flu clair B6 (Fluorosceïne: 0,10 g, OB: 0,02 g, 2,5-Diphenyloxazol: 0,01 g, Alcool Isopropyl: 10,50 g, Ethyl Glycol: 10,00 ml, Eau distillée: 100,00 ml)

- 87 BF 127. 3(Y2 02 :EU: 2,012 g, Jaune Langdopec: 0,040 g, 2330: 0,514 g, Résine PU: 5,000 g, Solvant: 1,500 ml)

10 - AK 012(Y2 02 :EU: 4,800 g, Si O2 (1µm): 0,020 g, 2,5-Diphenyloxazol: 0,010 g, Oxalate Malachite: 0,050 g, 5,9-Diamino-pheno: 0,030 g, xazonium Perchlorate, Résine 30 FU1: 150 ml)

15 - 87 BF 132. 3 (Y2 02 :EU: 0,894 g, Jaune Langdopec: 0,042 g, 2304: 1,307 g, Résine PU: 5,000 g, Solvant: 1,500 ml)

- AK 007 (2,5-Diphenyloxazol: 0,1002 g, PPO: 0,0507 g, 8G: 0,4974 g, Diethyl-Quinolylo: 0,0800 g, xacarbocyanine Iodide(Si O2 (1µm): 0,020 g, Résine 30 FU1: 150 ml)

20 - NB 034 (8G: 0,080 g, Bleu Phtalocyanine: 0,060 g, GG: 0,400 g, Epta-Méthine Cyanine: 0,050 g, ZnS Métallurgique: 0,150 g, Al <0,5µm: 0,120 g).

Les matériaux mise en oeuvre par la présente invention font partie des matériaux luminescent et respectent la loi de Stockes. On rappelle que la loi de Stokes décrit des 25 phénomènes d'absorption-émission où l'on observe que les longueurs d'ondes d'émission d'un matériau luminescent excité est supérieure à la longueur d'onde d'excitation.

Les matériaux ayant une durée de luminescence de très courte durée ( $T < qqs \text{ nS}$ ) sont appelés matériaux 30 fluorescents, ils libèrent donc instantanément l'énergie d'excitation absorbée avec transfert de longueur d'onde.

Les matériaux luminescents dits phosphorescents ou rémanents ne délivrent que graduellement l'énergie emmagasinée lors de l'excitation des matériaux. La durée de luminescence 35 peut être de l'ordre de plusieurs minutes voire de quelques

heures. L'effet de rémanence est très sensible à la température: plus la température est élevée plus l'énergie est libérée rapidement ce qui permet d'utiliser les matériaux phosphorescent ou rémanents comme matériaux de mesure de température relative pour détecter les zones de température plus élevées (hot spot) d'un système thermique ou autre

En effet une surface revêtue d'un matériau rémanent préalablement excité et ayant absorbé une énergie  $Q$  émettra une énergie radiative  $dQ/dt$  d'autant plus importante que la température du matériau est élevée tout en considérant que l'émission propre du matériau est négligeable par rapport à la réémission pour des températures à quelques centaines de degrés Celsius

D'autres matériaux à base de terre rare présentent des effets dit Antistokes où la longueur d'onde d'émission est supérieure à la longueur d'onde d'excitation.

Un premier type de matériaux est constitué par des molécules de type organique. Ces molécules, outre le phénomène de luminescence, mettent en jeu deux phénomènes, l'un lié à la densité de molécules actives dans le véhicule (effet exciplexe) et l'autre lié à la nature de ce véhicule (effet excimères). L'effet exciplexe le plus représentatif est le phénomène d'autoextinction, si la concentration de substances actives devient trop importante le phénomène de fluorescence disparaît. L'effet excimères lié en général à la polarité du véhicule peut modifier la longueur d'émission de la molécule dopante ou éliminer toute émission. Il arrive que certaines molécules luminescentes ne réemettent pas de signal dans certains véhicules

Certains matériaux organiques tels que le DMABN peuvent présenter des phénomènes de rémanence dans certaines conditions.

Une deuxième type de matériaux est constitué par des matériaux d'origine minérale cristallisée. Ces matériaux du deuxième type présentent quant à eux les phénomènes de

fluorescence et de phosphorescence en fonction du matériau de base et du dopage. Ces matériaux sont moins sensibles que les matériaux organiques aux effets excimères et exciplexes mais tout comme les matériaux organiques, une attention particulière sur les caractéristiques optique des véhicules doit être portée. En général les véhicules présentant un PH faible ou utilisant certains catalyseurs doivent être proscrits. C'est dans cette famille que l'on trouve les matériaux ayant des pics d'émission discrets.

Le tableau ci-après présente certains des matériaux de base mis en oeuvre:

| Matériaux organiques |                                 | Matériaux minéraux                  |                                 |
|----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| Matériau             | Longueur d'onde d'émission (nM) | Matériau                            | Longueur d'onde d'émission (nM) |
| PPO                  | 420                             | 50030                               | 610                             |
| OB                   | 440                             | 52120                               | 625                             |
| OB                   | 460                             |                                     | 590                             |
| C500                 | 480                             |                                     | 700                             |
| C500-8G              | 500                             | 52012                               | 540                             |
| C500-8G              | 520                             | 52320                               | 490                             |
| 8G                   | 540                             | 2210                                | 525                             |
| 6G                   | 560                             | YO <sub>2</sub> -Eu                 | 630                             |
| 6G                   | 580                             |                                     | 590                             |
| RhB                  | 600                             |                                     | 710                             |
| SrB                  | 620                             | 2205                                | 450                             |
| SrB                  | 640                             | 2267                                | 560                             |
| DCM                  | 660                             | 52116                               | 540                             |
| DCM                  | 680                             | 52402                               | 510                             |
| Pyridin 1            | 700                             | 52030                               | 640                             |
| Pyridin 1            | 720                             | Cd S:Ag                             | 700                             |
| Styrl 6              | 740                             | 3038-Ozanine                        | 720                             |
| Oxanin 750           | 760                             | YF <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Er   | 540                             |
| Oxanin 750           | 780                             |                                     | 670                             |
| Styrl 11             | 800                             | Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb  | 980                             |
|                      |                                 | La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Nd | 1000                            |

Dans le choix des matériaux la préférence se portera sur des matériaux dont les pics d'émissions sont les plus étroits possibles pour faciliter la détection par des moyens électroniques.

5

A partir de ces matériaux, certains mélanges ont fait preuve d'une efficacité pour le marquage de produits selon l'invention :

| <b>Flu clair B6</b> |              |
|---------------------|--------------|
| Rhodamine B         | 0,003 g      |
| Fluorosceïne        | 0,6<br>g     |
| Alcool              |              |
| Isopropyl           | 10,5 ml      |
| Ethyl Glycol        | 10,0 ml      |
| Eau distillée       | 100,<br>0 ml |

| <b>Flu rouge B6</b> |              |
|---------------------|--------------|
| Sulforodamine<br>B  | 0,06 g       |
| Rhodamine B         | 0,13 g       |
| Alcool              | 8,0<br>ml    |
| Isopropyl           |              |
| Ethyl Glycol        | 10,0 ml      |
| Eau distillée       | 100,<br>0 ml |

| <b>Antuv 1</b>       |               |
|----------------------|---------------|
| <u>Nitrate</u>       |               |
| <u>d'Uranium</u>     | 2,50 g        |
| <u>Alcool</u>        |               |
| <u>Isopropyl</u>     | 10,00 ml      |
| <u>Ethyl Glycol</u>  |               |
|                      | 10,00 ml      |
| <u>Eau distillée</u> |               |
|                      | 200,<br>00 ml |

| <b>Flu clair B6</b>   |               |
|-----------------------|---------------|
| <u>Fluorosceïne</u>   |               |
|                       | 0,10 g        |
| <u>OB</u>             |               |
|                       | 0,02 g        |
| <u>2,5-</u>           |               |
| <u>Diphenyloxazol</u> | 0,01 g        |
| <u>Alcool</u>         |               |
| <u>Isopropyl</u>      | 10,50 g       |
| <u>Ethyl Glycol</u>   |               |
|                       | 10,00 ml      |
| <u>Eau distillée</u>  |               |
|                       | 100,<br>00 ml |

| <b>87 BF 127. 3</b> |             |
|---------------------|-------------|
| <u>Y2 02 :EU</u>    | 2,01<br>2 g |
| <u>Jaune</u>        | 0,04<br>0 g |
| <u>Langdopec</u>    |             |
| <u>2330</u>         | 0,51<br>4 g |

|           |              |
|-----------|--------------|
| Résine PU | 5,00<br>0 g  |
| Solvant   | 1,50<br>0 ml |

| <b>AK 012</b>          |             |
|------------------------|-------------|
| Y2 02 :EU              | 4,80<br>0 g |
| Si O2 (1µm)            | 0,02<br>0 g |
| 2,5-                   | 0,01        |
| Diphenyloxazol         | 0 g         |
| Oxalate                | 0,05        |
| Malachite              | 0 g         |
| 5,9 -Diamino-<br>pheno | 0,03<br>0 g |
| xazonium               |             |
| Perchlorate            |             |
| Résine 30 FU1          | 150<br>ml   |

| <b>87 BF 132. 3</b> |              |
|---------------------|--------------|
| Y2 02 :EU           | 0,89<br>4 g  |
| Jaune               | 0,04         |
| Langdopec           | 2 g          |
| 2304                | 1,30<br>7 g  |
| Résine PU           | 5,00<br>0 g  |
| Solvant             | 1,50<br>0 ml |

| <b>AK 007</b>           |      |
|-------------------------|------|
| 2,5-                    | 0,10 |
| Diphenyloxazol          | 02 g |
| PPO                     | 0,05 |
|                         | 07 g |
| 8G                      | 0,49 |
|                         | 74 g |
| Diethyl-                | 0,08 |
| Quinolylo               | 00 g |
| xacarbocyanine          |      |
| Iodide                  |      |
| Si O <sub>2</sub> (1µm) | 0,02 |
|                         | 0 g  |
| Résine 30 FU1           | 150  |
|                         | ml   |

| <b>NB 034</b> |      |
|---------------|------|
| 8G            | 0,08 |
|               | 0 g  |
| Bleu          | 0,06 |
| Phtalocyanine | 0 g  |
| GG            | 0,40 |
|               | 0 g  |
| Epta-Méthine  | 0,05 |
| Cyanine       | 0 g  |
| ZnS           | 0,15 |
| Métallurgique | 0 g  |
| Al <0,5µm     | 0,12 |
|               | 0 g  |

Dans la description qui suit, on se référera à l'un des exemples de formulation susmentionnée, la formule AK 017 (sous excitation UV 365 nm). la figure 1 représente le spectre

de réémission de ce matériau de marquage. On note la présence de 3 pics caractéristiques :

- 5                    - Le 1er situé à 590 nm  
                  - Le 2ème et le plus intense situé à 625 nm  
                  - Le 3ème situé hors du domaine visible à 708 nm  
                  et d'une bande de très faible réémission, située à 691 nm.

10                  Il est à noter que l'émission dans le domaine visible est rouge à l'oeil nu.

15                  L'authentification d'un produit marqué avec une telle formulation est réalisée à l'aide d'un dispositif permettant la mesure des 2 pics (à 625 et 708 nm). Ce dispositif discriminera les intensités relatives des 2 pics en déterminant si le pic à 625 nm a une intensité supérieure au pic d'émission à 708 nm. Le système doit pouvoir mesurer l'absence d'émission entre 640 nm et 690 nm.

20                  Un exemple de réalisation d'un tel dispositif est décrit en référence à la figure 2 représentant le schéma de principe d'un système de détection selon l'invention.

25                  Le dispositif comporte trois capteurs photosensibles (3, 3' et 3''), par exemple des photorésistantes, des phototransistors ou des photomultiplicateurs, associés chacun à un filtre passe-bande (4, 4' et 4'') dont les caractéristiques sont exposés ci-après, en référence aux figures 3 à 5. Les signaux analogiques S1 à S3 délivré par les capteurs (3 à 3'') sont amplifiés par des préamplificateurs (5 à 5'') puis numérisés par des convertisseurs analogiques-numériques. La valeur des signaux numérisés est comparée à des 30 valeurs de références stockés dans une mémoire par des comparateurs (6, 6' et 6''). Un microcalculateur (7) effectue un traitement conduisant à la délivrance d'un signal d'authentification, par exemple sous forme d'activation d'un signal lumineux (8) de type "vrai-faux" ou d'un indicateur

indiquant le degré de corrélation avec les valeurs de référence.

La surface à analyser (1) est revêtue du matériau de marquage et est éclairée avec la source d'excitation (2, 5 2'). Elle va réemettre avec un spectre conforme à celui représenté en figure 1, comportant notamment une émission visible rouge. Pour détecter une contrefaçon éventuelle du marquage une analyse de la présence des pics caractéristiques du marquage doit être faite :

- 10 - Détection du pic à 625 nm  
- Détection du pic proche infrarouge à 708nm  
- Détection de la non présence d'énergie de réémission entre 635 et 700 nm.  
- Déterminer que l'émission relative du pic 15 d'émission à 625 nm est supérieure à l'émission relative du pic à 708 nm.

Si les 4 conditions énumérées ci-dessus sont remplies le marquage sera considéré comme étant authentique.

20 Pour pouvoir assurer les mesures du revêtement il faut donc disposer de 3 voies de mesures optiques constituées chacune d'un détecteur Si détecteur dont la bande passante va de 380 à 1100 nm et d'un filtre passe bande centré sur 625 nm pour la première voie (filtre 4), 708 nm pour la deuxième voie 25 (filtre 4') et 667 pour la troisième voie (filtre 4"). La largeur de bande passante étant comprise entre 10 et 15 nm.

Les graphiques représentées en figure 3 à 5 ci-dessous nous donnent les caractéristiques de chacun des filtres passe bande (4, 4' et 4") par rapport aux spectres d'émission 30 du matériau décrit.

Il va de soi que pour chaque matériau les filtres auront des caractéristiques différentes et que l'électronique

de détection sera légèrement différente tout en conservant un principe de fonctionnement similaire.

Selon que les détecteurs fonctionnent en mode photoresistif (impédance = $F(\emptyset)$ ) ou en mode photovoltaïque 5  $I=F(\emptyset)$ , où  $\emptyset$  représente le flux électromagnétique reçu par le détecteur, les circuits préamplificateurs (5 à 5") comporteront un convertisseur analogique-digital ou non. Ces préamplificateurs (5, 5', 5") devront être à faible bruit et parfaitement linéaire (gain constant quelque soit le niveau 10 d'entrée). De plus leur immunité au parasites devra être assurée si le matériel doit fonctionner en milieu perturbé. Il ne faut pas oublier que cette partie du circuit traitera des signaux de faible niveau (quelques mV ou quelques mA) pour les rendre compatible avec les entrée des circuits comparateurs et 15 de traitement logiques.

Les circuits de comparaison (6, 6' et 6") sont du type à hystéresis pour assurer un verrouillage correct des sorties des dits comparateurs :

- Le comparateur (6) permet de détecter la présence 20 des pic à 625nm, il fournit un 1 logique si  $V(5)>V(\text{ref.})$

- Le comparateur (6') permet de détecter la présence des pic à 708nm, il fournit un 1 logique si  $V(5')>V(\text{ref.})$

- Le comparateur (6") permet de détecter l'absence 25 d'énergie entre 635 nm et 700nm, il fournit un 0 logique si  $V(5")>V(\text{ref.})$

- Le comparateur (6'') permet de déterminer si le pic d'émission à 625 nm est supérieur au pic d'émission à 708 nm il fournit un 1 logique si  $(V5)>V(5')$ .

30 La table de vérité nous donne l'état de sortie du circuit (7) en fonction des états de sortie des circuits (6 à 6''). Nous pouvons voir que le marquage est authentique quand:

- La sortie du comparateur (6) est à 1  $V(5)>V(\text{ref.})$

- La sortie du comparateur (6') est à 1      V(5')>  
V(ref. )
- La sortie du comparateur (6") est à 0      V(5")<  
V(ref. )
- 5 - La sortie du comparateur (6''') est à 1      V(5)>  
V(5')

Le circuit de visualisation (8) de type binaire fournira une indication "produit conforme" ou "produit non conforme". à la suite de n mesures effectuée pour éviter toute  
10 fausse indication. On peut aussi donner un signal par synthèse vocale si l'on veut.

Les blocs fonctionnels (6, 6', 6", 6''' et 7) peuvent être constitués d'un microcontrôleur disposant d'entrée analogiques (convertisseur AD intégré au microcontrôleur) le  
15 bloc fonctionnel quant à lieu étant réalisé par programme.

On pourra donc avec une électronique similaire mais avec des filtres 4 à 4" et des logiciels différents avoir des systèmes de détection pour différents types de matériaux.

L'invention est décrite dans ce qui précède à titre  
20 d'exemple non limitatif. L'homme du métier pourra bien entendu réaliser diverses variantes sans pour autant sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de marquage de sécurité pour permettre l'authentification d'un produit, notamment d'un conditionnement, d'un flacon ou d'un bouchon consistant à déposer sur une partie au moins de la surface du produit un marqueur dont le spectre de réémission présente au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

10

2 - Procédé de marquage de sécurité pour permettre l'authentification d'un produit selon la revendication 1 caractérisé en ce que le marqueur dont le spectre de réémission présente au moins un premier pic d'émission relative maximale, un deuxième pic de forte émission relative et une bande étroite de très faible réémission sélective.

20

3 - Procédé de marquage de sécurité pour permettre l'authentification d'un produit selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le marqueur est constitué par un mélange d'au moins deux substances luminescentes, l'une des substances présentant au moins une bande de réémission correspondant à la bande d'absorption de l'autre substance, le spectre de réémission du mélange de substances présentant au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

30  
35

4 - Procédé d'authentification d'un produit marqué conformément au procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on procède à la mesure de l'intensité lumineuse du produit marqué à l'aide d'une pluralité de capteurs munie chacun d'un filtre passe-bande dont la bande passante correspond à l'un des pics ou des bandes de faible réémission du marqueur, chacun des capteurs délivrant un signal (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>) fonction de l'intensité de réémission dans

la bande de référence correspondante, en ce que l'on procède à une comparaison entre lesdits signaux (S1, S2, S3) et une table d'authentification du produit.

5           5 - Procédé d'authentification selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'on procède à la mesure simultanée de l'intensité lumineuse dans au moins trois bandes spectrales à l'aide de trois capteurs comportant chacun un filtre passe-bande correspondant à l'une des trois bandes  
10          spectrales et délivrant un signal (S1, S2 et S3) fonction de l'intensité lumineuse mesurée dans la bande correspondante, en ce que l'on vérifie que l'un des signaux S1 correspondent à une valeur supérieure à une valeur-seuil Smax, que l'un des signaux S2 correspondent à une valeur inférieure à une valeur-seuil  
15          Smin, et en ce que l'un des signaux S3 soit compris entre  $(K+\varepsilon).S1$  et  $(K-\varepsilon).S1$ , k étant une constante égale à la valeur relative des intensités dans la bande correspondant à deux pics de réémission du marqueur et  $\varepsilon$  un paramètre de tolérance.

20          6 - Dispositif pour l'authentification d'un produit marqué conformément au procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour exciter la luminescence des marqueurs, au moins trois capteurs associés chacun à un filtre passe-bande et délivrant chacun un  
25          fonction de l'intensité lumineuse réémise dans la bande spectrale correspondante et un calculateur propre à procéder à la comparaison desdits signaux avec des valeurs de référence enregistrées dans une mémoire et à délivrer un signal d'authentification fonction de la conformité des signaux  
30          délivrés par les capteurs avec la table des valeurs de référence.

7 - Marqueur pour l'authentification d'un produit selon le procédé objet des revendications précédentes

caractérisé en ce qu'il est constitué par une substance luminescente dont le spectre de réémission présente au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

5

8 - Marqueur pour l'authentification d'un produit selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange d'au moins deux substances luminescentes, l'une des substances présentant au moins une bande de réémission correspondant à la bande d'absorption de l'autre substance, le spectre de réémission du mélange de substances présentant au moins un pic de forte émission relative et au moins une bande étroite de très faible réémission sélective.

10

15

9 - Marqueur pour l'authentification d'un produit selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi l'un des mélanges suivants :

20

- Flu clair B6 (Rhodamine B: 0,003 g, Fluorosceïne: 0,6 g, Alcool Isopropyl: 10,5 ml, Ethyl Glycol: 10,0 ml, Eau distillée: 100,0 ml),

- Flu rouge B6 (Sulforodamine B: 0,06 g, Rhodamine B: 0,13 g, Alcool Isopropyl: 8,0 ml, Ethyl Glycol: 10,0 ml, Eau distillée: 100,0 ml)

25

- Antuv 1 (Nitrate d'Uranium: 2,50 g, Alcool Isopropyl: 10,00 ml, Ethyl Glycol: 10,00 ml, Eau distillée: 200,00 ml)

- Flu clair B6 (Fluorosceïne: 0,10 g, OB: 0,02 g, 2,5-Diphenyloxazol: 0,01 g, Alcool Isopropyl: 10,50 g, Ethyl Glycol: 10,00 ml, Eau distillée: 100,00 ml)

30

- 87 BF 127. 3(Y2 02 :EU: 2,012 g, Jaune Langdopec: 0,040 g, 2330: 0,514 g, Résine PU: 5,000 g, Solvant: 1,500 ml)

- AK 012(Y2 02 :EU: 4,800 g, Si O2 (1µm): 0,020 g, 2,5-Diphenyloxazol: 0,010 g, Oxalate Malachite: 0,050 g, 5,9-Diamino-pheno: 0,030 g, xazonium Perchlorate, Résine 30 FU1: 150 ml)

35

- 87 BF 132. 3 (Y2 02 :EU: 0,894 g, Jaune Langdopec: 0,042 g, 2304: 1,307 g, Résine PU: 5,000 g, Solvant: 1,500 ml)

- AK 007 (2,5-Diphenyloxazol: 0,1002 g, PPO: 0,0507  
5 g, 8G: 0,4974 g, Diethyl-Quinolylo: 0,0800 g, xacarbocyanine Iodide(Si O2 (1 $\mu$ m): 0,020 g, Résine 30 FU1: 150 ml)

- NB 034 (8G: 0,080 g, Bleu Phtalocyanine: 0,060 g, GG: 0,400 g, Epta-Méthine Cyanine: 0,050 g, ZnS Métallurgique: 0,150 g, Al <0,5 $\mu$ m: 0,120 g.

1/3

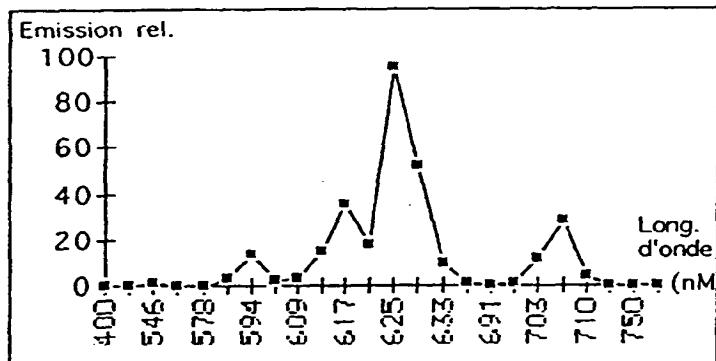


Fig. 1

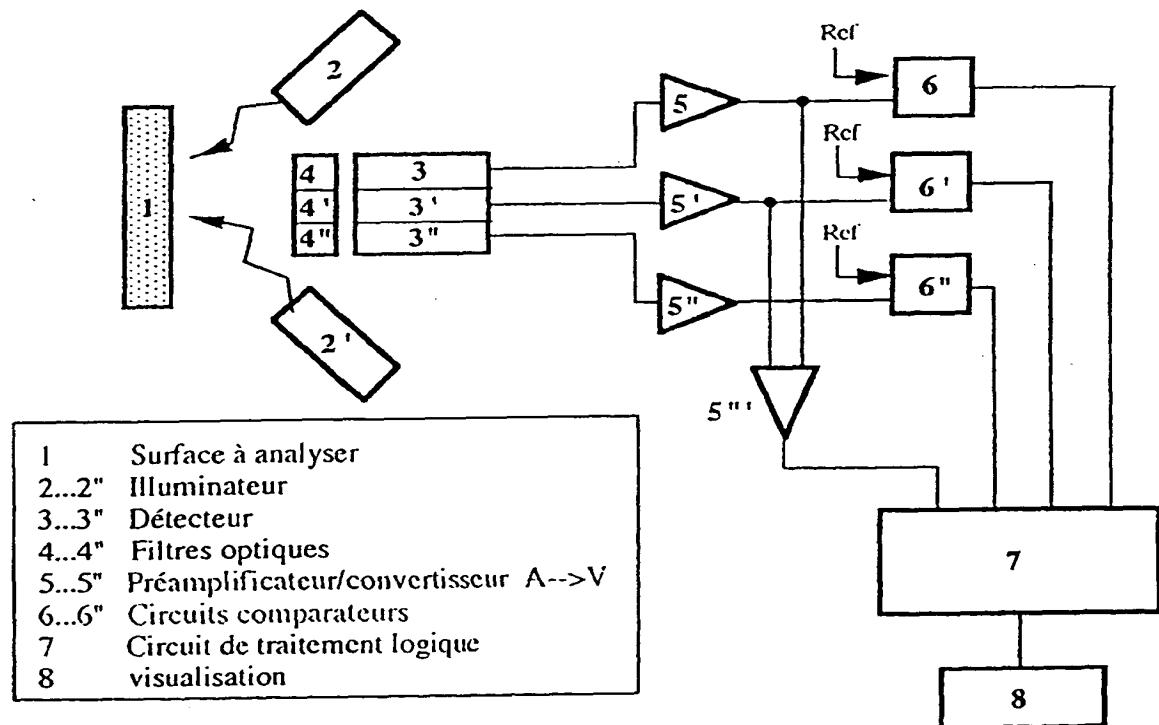


Fig. 2

2/3

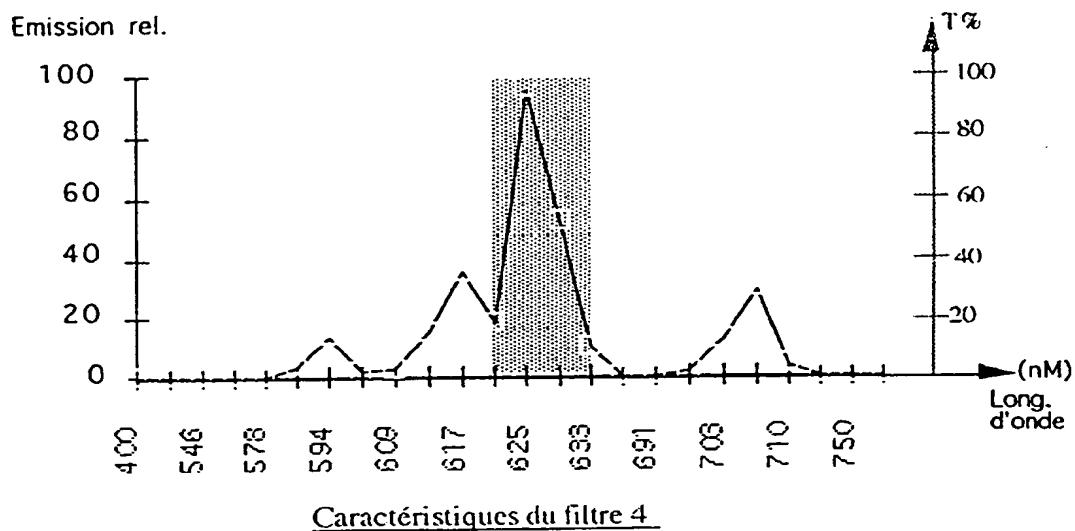


Fig. 3

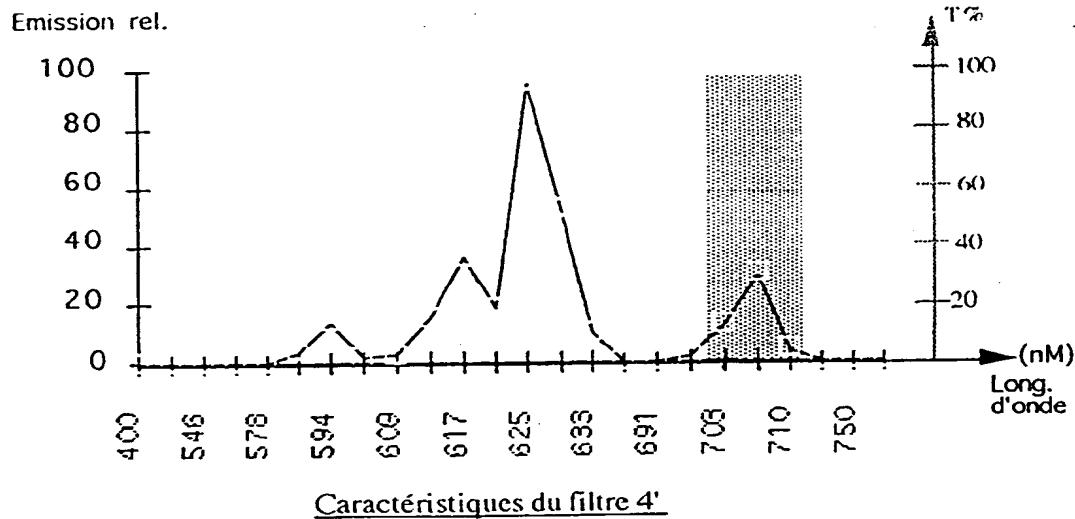


Fig. 4

3/3

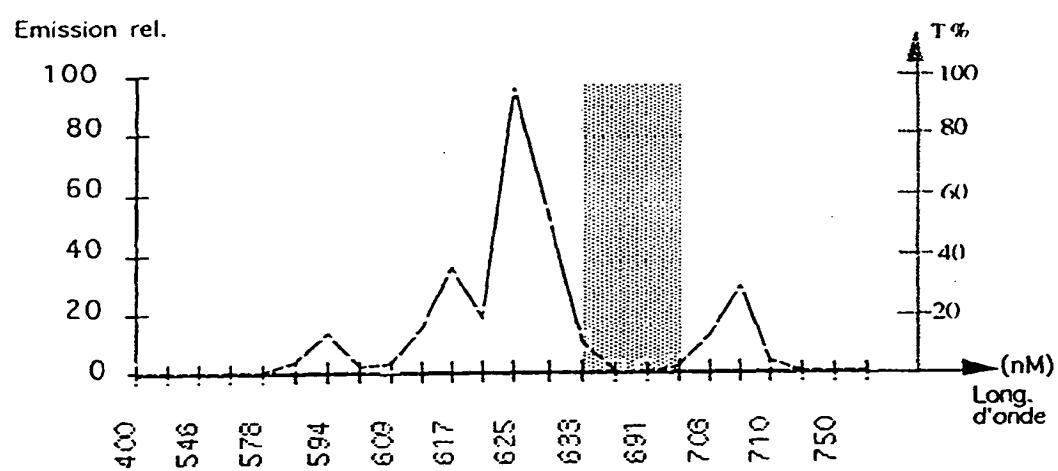


Fig. 5

